

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

19 October 2000 (19.10.00)

International application No.:

PCT/JP00/02285

Applicant's or agent's file reference:

NA-1775-PC

International filing date:

07 April 2000 (07.04.00)

Priority date:

08 April 1999 (08.04.99)

Applicant:

UKITA, Keizo

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

07 April 2000 (07.04.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The international Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C10G 7/00, 7/08, C07C 11/18, 11/167	A1	(11) 国際公開番号 WO00/61701 (43) 国際公開日 2000年10月19日(19.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02285 (22) 国際出願日 2000年4月7日(07.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/100814 1999年4月8日(08.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) (71) 出願人 ; および (72) 発明者 浮田啓三(UKITA, Keizo)(JP/JP) 〒701-0302 岡山県都窪郡早島町若宮9-21 Okayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, ID, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: ANTIGELLING AGENT FOR HYDROCARBON MIXTURE CONTAINING CONJUGATED DIENE AND METHOD OF PREVENTING CLOGGING OF APPARATUS FOR SEPARATING AND PURIFYING THE MIXTURE (54)発明の名称 共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤、および該混合物を分離精製する装置の詰まりを防止する方法 (57) Abstract An antigelling agent for a hydrocarbon mixture containing a conjugated diene, which comprises (a) at least one compound selected from the group consisting of compounds having an NO radical in the molecule and precursors capable of forming an NO radical; (b) a phosphorus compound, and (c) at least one compound selected from the group consisting of heterocyclic aldehydes, aromatic aldehydes, and condensates of these. By adding the antigelling agent to an apparatus for separating and purifying a hydrocarbon mixture containing a conjugated diene, the apparatus is prevented from being clogged.		

(57)要約

分子中にNOラジカルをもつ化合物及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(a)、リン含有化合物(b)及び複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒド及びこれらの縮合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(c)を含有する、共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤。該ゲル化防止剤を、共役ジエンを含有する炭化水素混合物の分離精製装置に添加することによって、該装置の詰まりを防止する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	MA	モロッコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MC	モナコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ		共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤、および該混合物を分離精製する装置の詰まりを防止する方法。

技 術 分 野

本発明は、共役ジエン類を含有する炭化水素混合物の分離精製装置の詰まり防止方法及びゲル化防止剤に関する。詳細には、熱分解炉からの分解ガスや製油所ガスからメタン、水素、窒素などを取り除いた後のC₂以上の炭化水素化合物を含有する炭化水素混合物から、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソプレンなどの不飽和炭化水素を分離精製する際に、分離精製装置内部において生じる、共役ジエン類などのゲル化を防止して、蒸留塔、再沸器、配管などの詰まりを防ぎ、熱効率の低下などを生じにくくするためのゲル化防止剤及び該分離精製装置の詰まり防止方法に関する。

背 景 技 術

ブタジエンやイソプレンなどの共役ジエンは、蒸留、抽出蒸留、抽出、水素処理、水素化精製、熱処理などの工程や、貯蔵、搬送、加工などの際に、単独重合あるいは他の共重合可能な不飽和化合物と共重合を起こしやすい。

共役ジエンは、C₄炭化水素留分、C₅炭化水素留分、熱分解炉より排出される分解ガスや製油所ガスからメタン、水素、窒素などを取り除いた後のC₂以上の炭化水素化合物を含有する炭化水素混合物、エチレンを低温分留法などの方法で分離精製した後のC₃以上の炭化水素化合物を含有する炭化水素混合物、C₄炭化水素留分及びC₅炭化水素留分を取り除いた後のC₆以上の炭化水素化合物を含有する炭化水素混合物などに含まれている。これら炭化水素留分や炭化水素混合物を分離精製する装置では、塔槽類、配管、熱交換器などに、共役ジエンが重合又は共重合したと考えられるポリマーが付着し、詰まりを生じるため、定期あるいは不定期に装置を停止し、内部を清掃して、詰まり物を取り除かなければならない。

そのため、共役ジエンを含有する炭化水素混合物の分離精製装置内での共役ジ

エンの重合を防止し、詰まりを生じ難くする方法が要望されている。共役ジエンの重合を防止する方法として、ジ低級アルキルヒドロキシルアミンの存在下にC5炭化水素を蒸留する方法（特開昭50-112304号公報）、フルフラール及びフルフラール縮合体を抽出溶媒中に存在させて抽出蒸留する方法（特開昭56-81526号公報又は特公昭43-20281号公報）、抽出溶媒に重合防止剤あるいは重合連鎖移動剤を添加して共役ジエン炭化水素を抽出蒸留する方法（特公昭47-41323号公報又は特公昭45-19682号公報）、有機リン酸エステル化合物を添加して共役ジエン炭化水素の重合を防止する方法（特公昭49-6886号公報又は特公昭49-7126号公報）などが提案されている。

しかし、これらの重合防止方法あるいは重合防止剤では、該重合防止剤を、重合防止のために十分な量を添加しているにもかかわらず、分離精製装置内、特に炭化水素混合物が高温にさらされる蒸発缶、蒸留塔内など、における詰まりを解消するにいたっていなかった。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、高温下でのゲルの生成を抑え、装置内の汚れ、配管詰まりや、熱効率の低下などを、少量で、長期間にわたって生じにくくするための分離精製装置の詰まり防止方法及びゲル化防止剤を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意検討を重ねた結果、共役ジエンの重合反応を防止するだけではなく、ゲル化を防止しなければ、配管などにおける詰まりを解消することができないことに思い至った。そして、分子中にNOラジカルをもつ化合物又はNOラジカルを形成可能な前駆体化合物と、リン含有化合物と、フルフラール又はその縮合物とを、共役ジエンを含有する炭化水素混合物の分離精製装置に供給することによって、上記目的を達成できることを見だし、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、分子中にNOラジカルをもつ化合物及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（a）、リン含有化合物（b）及び複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒド及びこれらの縮合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（c）を含有す

る、共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤が提供される。

さらに、本発明によれば、分子中にNOラジカルをもつ化合物及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(a)、リン含有化合物(b)及び複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒド及びこれらの縮合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(c)を、共役ジエンを含有する炭化水素混合物の分離精製装置に添加し、該装置の詰まりを防止する方法が提供される。

図面の簡単な説明

図1は、炭化水素混合物からC4留分を分離精製する装置の概念図である。

図2は、炭化水素混合物からC5留分を分離精製する装置の概念図である。

図3は、炭化水素混合物からC2～C9留分を分離精製する装置の概念図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のゲル化防止剤は、分子中にNOラジカルをもつ化合物及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(a)、リン含有化合物(b)及び複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒド及びこれらの縮合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(c)を含有する。

化合物(a)

分子中にNOラジカルをもつ化合物及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(a)としては、無機化合物および有機化合物があり、具体例には、以下のような各種化合物を例示することができる。

(1) 式(I)で表されるN,N-ジアルキルヒドロキシルアミン

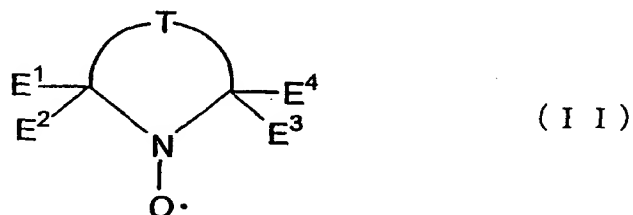
(I)

(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～10の直鎖状、分岐状または環状アルキル基である。)

アルキル基の炭素原子数は、好ましくは1～6である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、シクロヘキシル基などが例示される。N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンとしては、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA) が好ましい。

(2) 特公昭60-237065号公報に開示されているような立体障害性アミンのニトロキシル化合物 (分子中にNOラジカルをもつ化合物)

このニトロキシル化合物 (N-オキシルまたはニトロキサイドともいう) は、不対電子を有する遊離ラジカルであり、下記式 (I I) で表される。



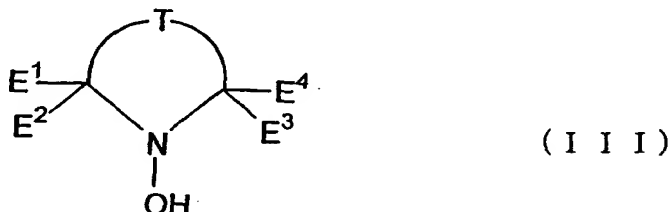
(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、 E^1 、 E^2 、 E^3 および E^4 は、各々独立に有機の基を表し、Tは、5もしくは6員環を形成するのに必要な有機基を表す。)

E^1 、 E^2 、 E^3 および E^4 は、好ましくはメチル基である。ニトロキシル化合物としては、例えば、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、3-カルバモイル-2, 2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン-1-オキシル、N-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-ε-カプロラクタム、3-オキシル-2, 2, 4, 4-テトラメチル-7-オキサ-3, 20-ジアザスピロ[5. 1. 11. 2]ヘンエイコサン-21-オン、4-アザ-3, 3-ジメチル-4-オキシル-1-オキサスピロ[4. 5]デカンまたは2, 4, 4-トリメチル-2-フェニルオキサゾリジン-3-オキシルなどを挙げるができる。

(3) 特公昭60-237065号公報に開示されているような立体障害性アミ

ンのニトロキシル化合物に対応するヒドロキシルアミン化合物

該ヒドロキシルアミン化合物は、重合防止剤を添加した系中で、その場でNOラジカル（遊離ラジカル）を形成する前駆体化合物であり、下記式（I I I）で表される。



（式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、E¹、E²、E³およびE⁴は、各々独立に有機基を表し、Tは、5もしくは6員環を形成するのに必要な有機基を表す。）

E¹、E²、E³およびE⁴は、好ましくはメチル基である。ヒドロキシルアミン化合物としては、例えば、1, 4-ジヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ジ（1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル）セバケートまたはN-（1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル）-ε-カプロラクタムなどを挙げる事ができる。

（4）特公平4-26639号公報に開示されているような安定な遊離ラジカルをもつ窒素酸化物、その場で安定な遊離ラジカルを形成する前駆体化合物など

安定な遊離ラジカル（通常の分光学的方法による静的な系において検定され得るだけ永く存在する遊離のラジカル；半減期が通常1年以上）をもつ窒素酸化物としては、例えば、ジ-tert-ブチルニトロオキシド、ピペリジニル-1-オキシ化合物、ピロリジン-1-オキシ化合物、ピロリン-1-オキシ化合物などが挙げられる。前記ピペリジニル-1-オキシ化合物としては、例えば、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ-1-オキシ、4-オキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ-1-オキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ-1-オキシなどが挙げられる。

その場で安定な遊離ラジカルを形成する前駆体化合物としては、例えば、ニト

6

ロン、ニトロソ、チオケトン、ベンゾキノン、ヒドロキシアミンなどが挙げられる。また、ニトロソフェニルヒドロキシアミンおよびそのアンモニウム塩などが挙げられる。

(5) 米国特許第3, 371, 124号や特公昭41-17458号公報に開示されているN, N-ジ-低級アルキルヒドロキシルアミンと有機酸との反応物

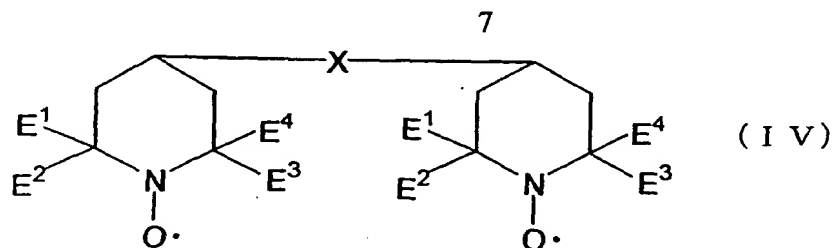
このような反応物としては、例えば、前述のN, N-ジアルキルヒドロキシルアミンのシュウ酸塩〔ビス(ジエチルヒドロキシルアミン)オキサレート〕、特公昭41-17458号公報に記載されているオキシ酸またはポリカルボン酸のN, N-ジ-低級アルキルヒドロキシルアミン塩を挙げることができる。

N, N-ジ-低級アルキルヒドロキシルアミンの低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基などが挙げられる。有機酸としては、シュウ酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、アゼライン酸などが挙げられる。

N, N-ジ-低級アルキルヒドロキシルアミンの塩の具体例としては、ジエチルヒドロキシルアンモニウムクエン酸塩、ビス(ジエチルヒドロキシルアンモニウム)酒石酸塩、ビス(ジエチルヒドロキシルアンモニウム)アジピン酸塩、ビス-ジブチル-ヒドロキシルアミンセバシン酸塩などを挙げることができる。

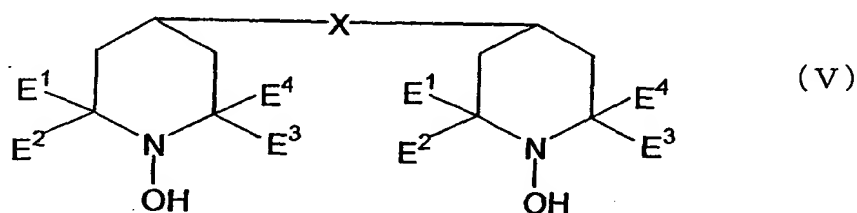
(6) 特開平4-233905号公報に開示されているN-ヒドロカルビルオキシ置換したヒンダートアミン化合物；特開平4-233906号公報に開示されているフェノチアジンなどの複素環式化合物、および第1、第2もしくは第3ヒドロキシルアミン化合物；特開平4-233907号公報に開示されているN-オキシカルバモイル置換したヒンダートアミン化合物；特開平4-288302号公報に開示されているN-(1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)カプロラクタム、ビス(1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート、1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルベンゾエート、1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルアクリレートなどのN-OH化合物を使用することができる。

これらの化合物の代表的なものとしては、式(IV)



(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、 E^1 、 E^2 、 E^3 および E^4 は、各々独立に有機基を表し、Xは、2価の連結基を表す。)

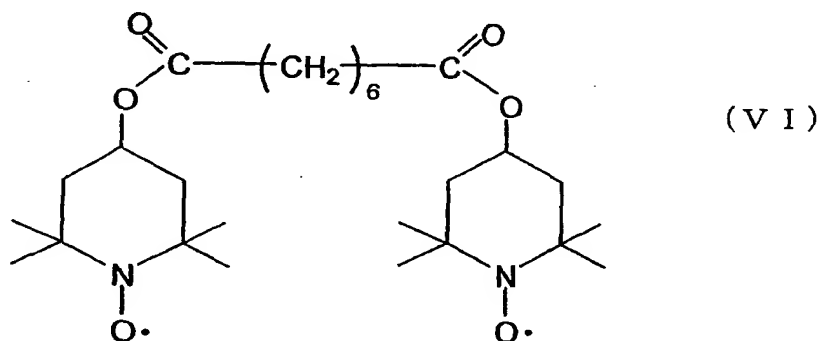
および (V)



(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、 E^1 、 E^2 、 E^3 および E^4 は、各々独立に有機基を表し、Xは、2価の連結基を表す。)

で表される各化合物を挙げるができる。

これらの式において、 E^1 、 E^2 、 E^3 および E^4 は、メチル基であることが好ましい。Xとしては、 $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}-$ ($n=1\sim 20$) などの2価の有機酸が好ましい。このような化合物の好ましいものとしては、下記式 (VI)



で表されるビス (1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) セバケートを挙げるができる。

(7) 亜硝酸塩

亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) などの亜硝酸塩は、重合防止剤を添加した系中で、その場でNOラジカルを形成する前駆体の無機化合物である。亜硝酸ナトリウムは、後記するリン酸2水素ナトリウムなどの無機のリン含有化合物や、リン酸エステル系界面活性剤、トリス (ノニルフェニル) ホスファイトなどと併用すると、特に有効である。

なお、上記に示した化合物の内、化合物 (1)、(6) は、互いに一部重複している場合がある。また、上記化合物の多くは、各種モノマーの早期重合防止剤などとして公知のものである。しかしながら、本発明者らの検討結果によれば、これらの化合物は、共役ジエンなどの各種単量体の重合防止剤としては、充分ではないことが判明している。本発明では、前記の如き化合物 (a) と、リン含有化合物 (b) と併用する点に特徴を有する。

リン含有化合物 (b)

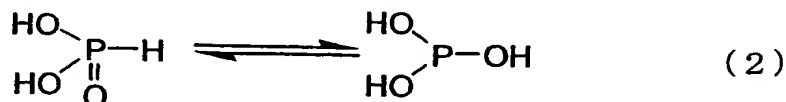
リン含有化合物 (b) としては、特に限定されないが、例えば、①リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ジホスフィン酸、次リン酸、二リン酸、トリポリリン酸およびメタリン酸からなる群より選ばれるリン酸化合物、②リン酸化合物のエステル化物、③リン酸化合物アルカリ金属塩またはアンモニウム塩、④リン酸化合物にエステル結合およびアルカリ金属結合またはアンモニウム塩結合を導入した化合物、⑤ホスフィン化合物、および⑥ヘキサアルキルホスホラストリアミドなどが挙げられる。より具体的に、リン含有化合物としては、以下のような化合物を例示することができる。

<リン酸化合物>

(1) リン酸



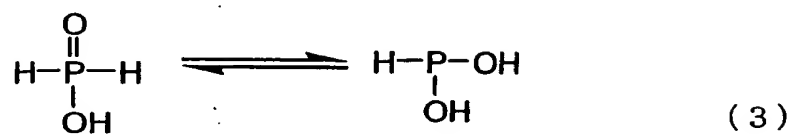
(2) ホスホン酸 (亜リン酸)



ホスホン酸は、P-H結合を有する酸化数が3のリンの二基塩基酸 (左式) で

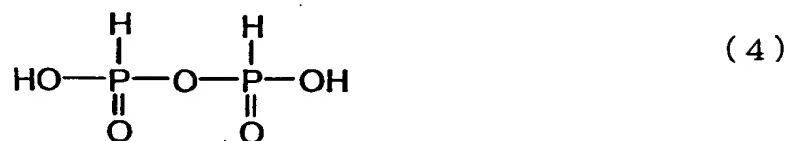
ある。互換異性体（右式）の存在も考えられている。

(3) ホスフィン酸（次亜リン酸）



ホスフィン酸は、酸化数1のリンの一塩基酸である。（左式）。互換異性体（右式）の存在も考えられている。

(4) ジスルホン酸（二亜リン酸）



(5) 次リン酸



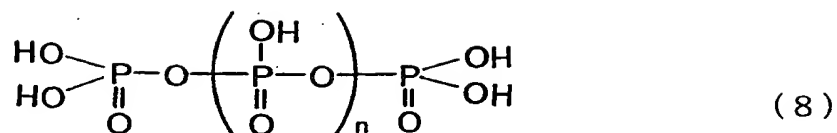
(6) ピロリン酸（二リン酸）



(7) トリポリリン酸（三リン酸）



(8) メタリン酸



n は、通常 0 ～ 14 である。

<リン酸化合物のエステル化物>

(1) リン酸二水素アルキルエステル



R としては、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基などの炭化水素基のみならず、例えば、アルキルフェニル基、ポリエチレンオキシド基、アルキルフェニルポリエチレンオキシド基などの疎水性基も含まれる。この点は、以下の化合物においても同様である。

(2) リン酸水素ジアルキルエステル



(3) リン酸トリアルキルエステル



上記以外に、例えば、ホスホン酸ジメチル、ホスホン酸ジエチル、ホスホン酸トリエチル、ホスホン酸トリイソプロピル、ホスホン酸トリフェニルなどのホスホン酸エステル；メタリン酸エステルなどの各種のリン酸化合物のエステルがある。

ホスホン酸エステルは、下記式 (12) ～ (14) で表されるリン含有化合物

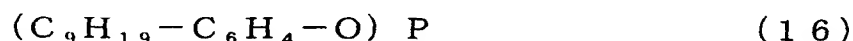
である。



リン酸化合物のエステル化物の具体例としては、例えば、式(15)

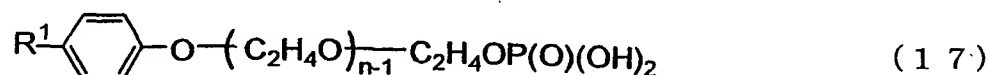


で表されるトリフェニルホスフェート、式(16)



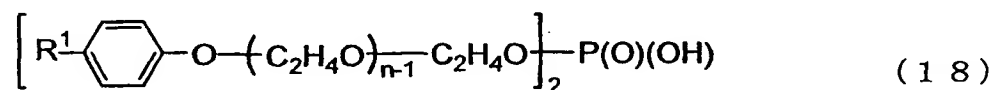
で表されるトリス(ノニルフェニル)ホスファイトが挙げられる。

疎水基をもつリン酸化合物のエステル化物としては、各種リン酸エステル系界面活性剤を挙げることができ、それらの中でも、一般に防錆剤として用いられているリン酸エステル系界面活性剤が、ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーの抑制効果と防錆効果とを合わせもつため、特に好ましい。このようなリン酸エステル系界面活性剤の具体例としては、式(17)



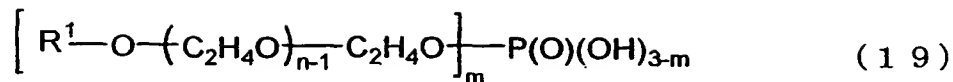
[式中、 R^1 は、炭素原子数が通常7~18、多くの場合8~9のアルキル基、 n は、平均付加モル数であり、通常1~18、多くの場合2~8である。]

で表されるリン酸二水素アルキルエステル、式(18)



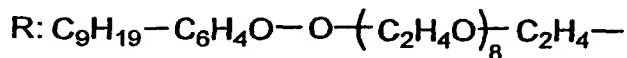
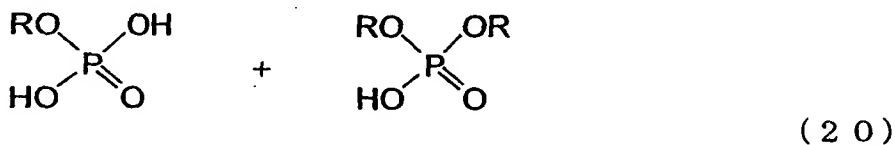
[式中、 R^1 は、炭素原子数が通常7~18、多くの場合8~9のアルキル基、 n は、平均付加モル数であり、通常1~18、多くの場合2~8である。]

で表されるリン酸水素ジアルキルエステル、式(19)

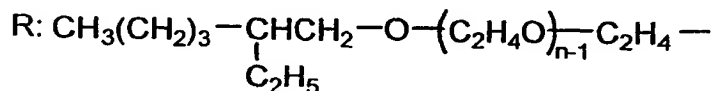
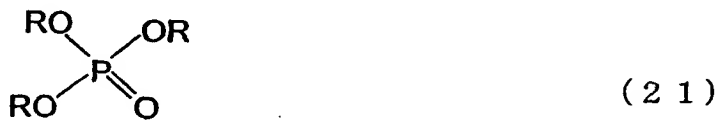


〔式中、 R^1 は、炭素原子数が通常7～18、多くの場合8～9のアルキル基、 n は、平均付加モル数であり、通常1～18、多くの場合2～8である。 m は、1～3の整数である。〕

で表されるリン酸エステルなどが挙げられる。より具体的に、リン酸エステル系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルホスフェートのとき、式(20)



で表されるリン酸エステル混合物（例えば、花王製、ラテムルP-909）、式(21)



〔式中、 n は、2～6である。〕

で表されるリン酸トリアルキルエステル（例えば、花王製、ペレックスRP）などが挙げられる。

<リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩>

(1) リン酸第一塩



式中Mは、Na、Kなどのアルカリ金属またはアンモニウム基である。以下の式でも同様である。

(2) リン酸第二塩



(3) リン酸第三塩

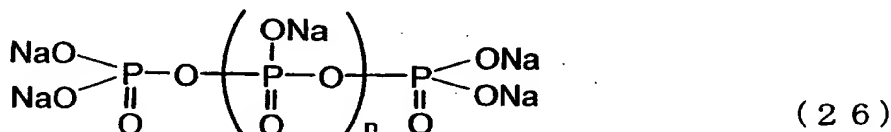


リン酸第二塩の具体例としては、例えば、式(25)で表されるリン酸二水素ナトリウム(リン酸2水素Na)が挙げられる。



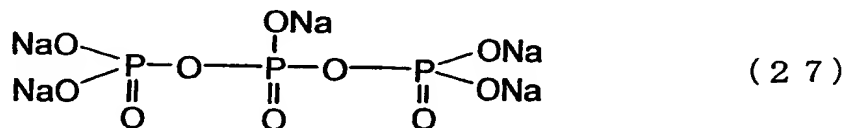
上記以外の各種リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩も使用することができる。また、同一のリン酸化合物に、アルカリ金属とアンモニウム基が結合した混合塩も使用することができる。

その他のリン酸化合物のアルカリ金属塩の具体例としては、例えば、式(26)



(式中、nは、通常0~14であり、n=4の場合、ヘキサメタリン酸ナトリウムである。)

で表されるメタリン酸ナトリウム、式(27)



で表されるトリポリリン酸ナトリウムなどが挙げられる。

また、リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩としては、リン酸カリウム、リン酸水素アンモニウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウムなどが挙げられる。

<リン酸化合物にエステル結合およびアルカリ金属塩結合またはアンモニウム塩結合を導入した化合物>

(1) ジアルキルリン酸塩



式中、Rとしては、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、前述の如き疎水基などがあり、Mとしては、アルカリ金属、アンモニウム基がある。以下の式でも同様である。

(2) モノアルキルリン酸二塩



これらの化合物の具体例としては、例えば、式(30)



で表されるモノアルキルリン酸二カリウム塩、式(31)



で表されるジアルキルリン酸カリウムなどが挙げられる。

この化合物の具体例としては、ピロリン酸カリウム 2-エチルヘキシルエステル、ピロリン酸ナトリウム 2-エチルヘキシルエステルなども挙げられる。

<ホスフィン化合物>

ホスフィン化合物としては、例えば、式(32)

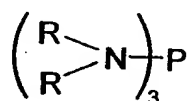


(32)

で表されるトリフェニルホスフィン[$(C_6H_5)_3P$]やトリエチルホスフィン[$(C_2H_5)_3P$]などが挙げられる。

<ヘキサアルキルホスホラストリアミド>

リン含有化合物として、式(33)



(33)

で表されるヘキサアルキルホスホラストリアミドを使用することができる。式中Rがメチル基の場合には、ヘキサメチルホスホラストリアミドである。

これらリン含有化合物(b)のうち、リン酸エステル系界面活性剤(通常、防錆剤として使用されているもの)、リン酸化合物及びそのアルカリ金属塩が好ましく、特にリン酸二水素アルカリ金属塩が特に好ましい。

化合物(c)

複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒド及びこれらの縮合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(c)としては、フルフラール、5-メチルフルフラール、5-(ヒドロキシメチル)フルフラール；チオフェンカルバルデヒド；ニコチンアルデヒド、ピリドキサールなどの複素環式アルデヒド；ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、クミンアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、ジンナムアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド等 及びこれらアルデヒドの縮合体が挙げられる。縮合体としては、アルドール縮合反応による縮合体が挙げられる。これらの内フルフラール及びその縮合体が特に好適である。

化合物(a)と化合物(b)の割合は、重量比で、通常、1:10~100:1、好ましくは1:5~80:1、より好ましくは1:2~70:1である。

化合物(a)と化合物(b)との合計量は、共役ジエン類を含有する単量体混合物の重量を基準にして、通常、0.1~2000ppmとなる範囲から選ばれる。

化合物（c）の量は、共役ジエン類を含有する単量体混合物の重量を基準にして、通常、0.001～10%となる範囲から選ばれる。化合物（c）は、分離精製装置内の最高温度によって、その好適な量が相違する。例えば、約150℃の場合には、0.5～5%が好ましく、約125℃の場合には、0.01～0.1%が好ましい。

本発明のゲル化防止剤の使用方法は、特に限定されず、共役ジエン、あるいは共役ジエンを含有する炭化水素混合物と該ゲル化防止剤とが接触するようにすればよい。

本発明のゲル化防止剤は、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソプレンなどの炭素数2～9個の炭化水素化合物を含有する炭化水素混合物から、炭素数2個の炭化水素化合物（エチレンなど）を分離する装置、炭素数3個の炭化水素化合物（プロピレンなど）を分離する装置、炭素数4個の炭化水素化合物（ブタジエン、ブテンなど）を分離する装置、炭素数5個の炭化水素化合物（イソプレンなど）を分離する装置、炭素数9個の炭化水素化合物を分離する装置において、好適に使用できる。

本発明のゲル化防止剤には、本発明の目的を損なわない範囲で、重合禁止剤、連鎖移動剤、酸素捕捉剤などを含んでいてもよい。

本発明の詰まり防止方法は、化合物（a）、化合物（b）及び化合物（c）を、共役ジエンを含有する炭化水素混合物の分離精製装置に添加することを含む。化合物（a）、化合物（b）及び化合物（c）の添加方法は、化合物（a）、化合物（b）及び化合物（c）を混合した後に、添加してもよいし、各化合物を別々に添加してもよい。

共役ジエンを含有する炭化水素混合物の分離精製装置としては、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から、炭素数2個の炭化水素化合物を分離する装置、炭素数3個の炭化水素化合物を分離する装置、炭素数4個の炭化水素化合物を分離する装置、炭素数5個の炭化水素化合物を分離する装置、炭素数9個の炭化水素化合物を分離する装置などが挙げられる。

分離装置には、蒸留塔、抽出蒸留塔、放散塔などの塔；凝縮器、再沸器、予熱器などの熱交換器；配管、弁、などが備わっている。

化合物（a）、（b）及び（c）を抽出蒸留塔あるいは蒸留塔に供給する位置

は、特に限定されないが、原料供給段より上段の位置、抽出蒸留塔の抽出溶媒供給段の上段側部、抽出蒸留塔又は蒸留塔頂部の凝縮器の入口あるいは出口、原料の予熱器、再沸器の入口あるいは出口などが挙げられる。又、各化合物は同じ位置から供給しても良いし、異なる位置からそれぞれを供給してもよい。

本発明が適用できる、共役ジエン又は共役ジエンを含有する炭化水素混合物としては、ナフサをクラッキングして得られるエチレン、プロピレンなどのC 2及びC 3炭化水素を多く含有する石油留分、C 2及びC 3炭化水素を分離した後に残るC 4石油留分またはC 5石油留分、C 2～C 5炭化水素を分離した後に残るC 6～C 9石油留分などを挙げるができる。ここで、共役ジエンとしては、イソプレン、ブタジエンなどを挙げるができる。

本発明のゲル化防止剤及び詰まり防止方法を具体的に適用する一例を図1、図2及び図3を参照しながら説明する。なお、図1、2及び3は、炭化水素混合物から、それぞれ、C 4留分、C 5留分、およびC 2～C 9留分を分離精製する装置の大まかな流れを表したもので、蒸留塔、抽出蒸留塔、放散塔などの塔；凝縮器、再沸器、予熱器などの熱交換器；配管、弁；その他細かな装置の表記が省略されている。

(C 2分離)

図3において、エチレン、プロピレン、イソプレン及びブタジエンを含有する炭化水素混合物を管201を經由してC 2分離塔の中間段に供給し、化合物

(a)、化合物(b)及び化合物(c)からなるゲル化防止剤を、管202から連続的にC 2分離塔に供給する。このC 2分離塔頂部には凝縮器が設けられ、一部は還流され、残部は管207を経てC 2留分が取り出される。このC 2留分をさらに精製することによって精製エチレンを得ることができる。

(C 3分離)

底部208から取り出された留分はC 3分離塔の中間段へ供給される。C 3分離塔にも化合物(a)、化合物(b)及び化合物(c)からなるゲル化防止剤を、管302から連続的にC 3分離塔に供給できる。C 3分離塔頂部からはC 3留分が取り出される。C 3留分をさらに精製することによって精製プロピレンを得ることができる。

(C 4 分離)

C 3 分離塔底部から取り出された留分はC 4 分離塔（デブタナイザー）の中間段に供給され、本発明のゲル化防止剤を管 4 0 2 から連続的にC 4 分離塔に供給できる。C 4 分離塔頂部からはC 4 留分が取り出される。C 4 留分は、図 1 に示されるようなC 4 留分の分離精製装置に供給される。

図 1 において、C 4 留分をガス化し第一抽出蒸留塔 1 0 1 の中間段に供給し、管 1 0 2 の途中から、実施例 1 の処方のゲル化防止剤を連続的に供給しジメチルホルムアミドと混合し、該ゲル化防止剤を含有するジメチルホルムアミドを管 1 0 2 から供給し、底部において再沸器 1 0 5 で加熱して第一段目の抽出蒸留を行う。塔頂から取り出したガスは凝縮器 1 0 3 により凝縮され、一部の液は還流し塔頂へ戻す。残部はブタン、ブチレンなどを多く含む留分で管 1 0 4 から取り出される。第一抽出蒸留塔内の圧力は、通常、1～1.0 気圧であり、塔底温度は、通常、100～160℃である。塔底からは高級アセチレンおよびアレン系炭化水素を含むブタジエンの抽出液が取り出され、この抽出液を管 1 0 6 を経て放散塔 1 0 7 の頂部へ供給する。放散塔下部において再沸器 1 0 9 で加熱し蒸発させて蒸留を行う。放散塔 1 0 7 の圧力は、通常 1～2 気圧であり、塔底温度はその圧力における沸点である。

放散塔 1 0 7 の頂部からブタジエン、高級アセチレンおよびアレン系炭化水素が取り出され、冷却器 1 0 8 にて液化し、その一部を放散塔 1 0 7 の頂部へ還流し、その残部を管 1 2 0 を経て水洗塔 1 3 2 へ送る。

底部からは抽出溶媒が取り出され、ポンプ 1 1 0 で冷却器 1 1 1 を経て管 1 0 2 を通って第一抽出塔 1 0 1 へ循環させる。

冷却器 1 0 8 を出たガスを圧縮器 1 1 2 および管 1 1 3 を経て第二抽出蒸留塔 1 1 4 の中間段へ供給する。前記ゲル化防止剤を含有するジメチルホルムアミドを管 1 3 0 から供給し、さらに凝縮器 1 1 5 入口の前に設けた管 1 6 0 からジエチルヒドロキシルアミンを供給する。底部において再沸器 1 1 7 で加熱して第二段目の抽出蒸留を行う。

第二抽出蒸留塔底部から取り出した液は回収塔 1 1 9 の中間段に送る。回収塔頂部から取り出された留出物は、管 1 2 1 を経て圧縮機 1 1 2 に送る。

回収塔底部から取り出された缶出物をポンプ 1 2 3、管 1 2 4 を経て、放散塔

125の頂部へ供給し、放散塔125の底部からは抽出溶媒を回収し、放散塔125の頂部から取り出された留出物は凝縮器126で液化し、その一部は放散塔125に還流し、残部は管131を経て水洗塔132の中間段に供給する。

水洗塔132の頂部には管133から水を供給し、抽出溶媒を精製し、管102及び管130の抽出溶媒中の水量が250ppmになるように脱水調整する。脱水調整した抽出溶媒は管138を経て管129及び管137から流れてきた抽出溶媒と合流し、管102及び管130を経て循環使用される。

第二抽出蒸留塔頂部から取り出したガスは管118を経て凝縮器115により凝縮され、一部の液は還流し頂部へ戻す。残部は管116から取り出し、第一蒸留塔（図示せず。）の頂部へ供給する。第一蒸留塔頂部から排出された留出物は凝縮器で凝縮し一部を還流し、残部はボイラーの燃料としてあるいはフレアスタックで焼却する。

第一蒸留塔底部から排出された缶出物は、第二蒸留塔（図示せず。）の中間段へ供給する。第二蒸留塔の頂部から排出される留出物は凝縮器で凝縮され、一部は還流し、残部は高純度のブタジエンとしてポリブタジエンなどの原料となる。

（C5分離）

図1に示すC4分離塔底部から取り出された留分はC5分離塔の中間段へ供給される。本発明のゲル化防止剤を、管502から連続的にC5分離塔に供給できる。C5分離塔頂部からはC5留分が取り出される。C5留分は、図2に示されるようなC5留分の分離精製装置に供給される。

図2に示すように、C5留分をシクロペンタンの二量化反応器に供給し、二量化反応器から抜き出した留分を前蒸留塔に供給して1, 3-ペンタジエン、ジシクロペンタジエンなどを除き、次いで管1を経て第一抽出蒸留塔Aの中間段に供給し、管2の途中から、実施例1の処方ゲル化防止剤を連続的に供給しジメチルホルムアミドと混合する。前記ゲル化防止剤を含有するジメチルホルムアルデヒドを管2を経て第一抽出蒸留塔Aに供給する。この第一抽出蒸留塔頂部には凝縮器5が設けられ、一部は管6を経て還流され、残部は管7を経てペンタンやペンテンなどの留分として取り出される。底部8から取り出された留分は第一放散塔Bの中間段へ供給し、抽出溶媒を第一放散塔Bの底部14から回収する。

第一放散塔B頂部から取り出された留分の一部を管12を経て第一放散塔へ還

流し、残部を管 1 3 を経て第一蒸留塔 C の中間段に供給し、底部 2 2 から 1, 3 -ペンタジエンやジシクロペンタジエンが取り出される。

第一蒸留塔 C 頂部から取り出された留分（イソブレン約 9 3 % 含有）を管 2 1 を経て第二抽出蒸留塔 D の中間段に供給する。

前記ゲル化防止剤を含有するジメチルホルムアルデヒドを管 2 3 を経て第二抽出蒸留塔 D に供給する。第二抽出蒸留塔底部 2 9 から取り出された缶出物を、回収塔 E の中間段に供給する。該缶出物を回収塔に供給した段よりも下に位置する中間段から取り出された物を管 3 6 を経て第二放散塔 F の中間段に供給する。回収塔底部から管 4 2 を経て抽出溶媒を回収し循環させる。第二放散塔下頂部の管 4 1 からはアセチレン類が取り出される。回収塔頂部から取り出された溜出物の一部は凝縮器 3 2 で凝縮され、一部は回収塔に環流し、残部は缶 3 5 を経て第二抽出蒸留塔 D に戻される。

第二抽出蒸留塔頂部から取り出された溜出物（イソブレン約 9 9 % 含有）を管 2 8 を経て第二蒸留塔 H の中間段に供給し、第二蒸留塔 H の頂部から管 4 8 を経てブチン-2 などを取り出し、底部からは管 4 9 を経て高純度のイソブレンを取り出すことができる。

図 2 において、下端に示す I は抽出溶媒（ジメチルホルムアミド）の回収および精製工程を示す。

（C 9 分離）

C 5 分離塔底部から取り出された留分は C 9 分離塔の中間段に供給され、前記同様に、本発明のゲル化防止剤を、管 9 0 2 から連続的に C 9 分離塔に供給する。C 9 分離塔底部からはガソリン原料となる留分が取り出され、C 9 分離塔頂部からはベンゼン、トルエン、キシレン（B. T. X.）などを多く含んだ留分が取り出される。

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

精製イソブレン（純度 9 9 . 3 %）をジメチルホルムアミドに溶解し、イソブレンの 1 5 % 溶液 2 0 g を調製した。この溶液を耐圧ガラス容器に入れ、該溶液に対してジエチルヒドロキシルアミン 1 8 0 p p m、リン酸二水素ナトリウム 1

8 p p m及びフルフラール 2. 5 重量%を添加し、さらに酸素 6 0 p p mを注入して、密閉し、1 5 0℃の雰囲気中に放置した。

放置から7日経過後、耐圧ガラス容器から内容物を取り出し、濾過した。

ここで、濾紙に残ったものを集めて1 0 0℃で1時間真空乾燥して得られたものを「ポリマー」といい、

そのポリマーをトルエンに1時間浸漬した後、再度濾過し、その濾紙上に残ったものを1 0 0℃で1時間真空乾燥して得られたものを「ゲル」といい、

濾液を1 0 0℃で1時間真空乾燥して得られた残渣物を「ハイボイル」という。

ポリマー、ゲル及びハイボイルの量をそれぞれ測定し、イソプレンの仕込み量に対する重量%を算出した。その結果を表1に示す。

実施例2～3及び比較例1～6

表1に示す化合物(a)、(b)及び(c)の処方に変更した他は実施例1と同様にして、ポリマー、ゲル及びハイボイルの量をそれぞれ測定し、イソプレンの仕込み量に対する重量%を算出した。その結果を表1に示す。

表1

	化合物(a)/化合物(b)/化合物(c)	ポリマー(%)	ハイボイル(%)	ゲル(%)
実施例1	DEHA180ppm/リン酸2水素Na18ppm/ フルフラール2.5%	1.24	0.72	0.04
実施例2	DEHA180ppm/TNP360ppm/ フルフラール2.5%	1.39	0.88	0.04
実施例3	DEHA180ppm/ペレックスRP360ppm/ フルフラール2.5%	1.18	0.99	0.03
比較例1	なし/なし/なし	1.54	0.15	0.73
比較例2	DEHA200ppm/なし/なし	2.04	0.17	1.11
比較例3	なし/リン酸2水素Na20ppm/なし	1.25	0.16	0.69
比較例4	なし/TNP400ppm/なし	1.65	0.18	0.87
比較例5	なし/ペレックスRP360ppm/なし	1.46	0.14	0.61
比較例6	なし/なし/フルフラール3%	1.37	0.73	0.20

*化合物 (a) : DEHA=ジエチルヒドロキシルアミン

化合物 (b) : TNP=トリス (ノニルフェニル) キスファイト

化合物 (c) : ペレックスRP=花王 (株) 製、セスキポリオキシエチレン
ー2ーエチルヘキシルホスフェート

実施例 4

精製イソプレン (純度 99.3%) をジメチルホルムアミドに溶解し、イソプレンの 15% 溶液 20g を調製した。この溶液を耐圧ガラス容器に入れ、該溶液に対してジエチルヒドロキシルアミン 180ppm、リン酸二水素ナトリウム 3.6ppm 及びフルフラール 180ppm を添加し、さらに酸素 180ppm を注入して、密閉し、125℃の雰囲気中に放置した。

放置から 3 日経過後、耐圧ガラス容器から内容物を取り出し、ポリマー、ゲル及びハイボイルの量をそれぞれ測定し、イソプレンの仕込み量に対する重量%を算出した。その結果を表 2 に示す。

実施例 5 及び比較例 7～8

表 2 に示す化合物 (a)、(b) 及び (c) の処方に変更した他は実施例 4 と同様にして、ポリマー、ゲル及びハイボイルの量をそれぞれ測定し、イソプレンの仕込み量に対する重量%を算出した。その結果を表 2 に示す。

表 2

	化合物 (a) / 化合物 (b) / 化合物 (c)	ポリマー (%)	ハイボイル (%)	ゲル (%)
実施例 4	DEHA180ppm/リン酸 2 水素 Na3.6ppm/ フルフラール 900ppm	0.55	0.22	0.01
実施例 5	NO*180ppm/リン酸 2 水素 Na3.6ppm/ フルフラール 500ppm	1.31	0.18	0.04
比較例 7	なし/なし/フルフラール 900ppm	0.92	0.21	0.35
比較例 8	NO*200ppm/なし/なし	1.44	0.13	0.97

*化合物 (a) : DEHA=ジエチルヒドロキシルアミン

NO*=4ーヒドロキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピ
ペリジーンー1ーオキシ

産業上の利用可能性

本発明のゲル化防止剤を少量添加することによって、共役ジエン類を含有する炭化水素混合物中の共役ジエンの重合（特にゲルの発生）を防止でき、分離精製装置内が汚れず、配管詰まりがなく、凝縮器、再沸器などにおける熱効率が低下することがないので、長期間の連続操作が可能で経済的である。

特に本発明の方法は、抽出蒸留装置、その他の蒸留装置に適用するとき顕著な効果を奏する。

請求の範囲

1. 分子中にNOラジカルをもつ化合物及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(a)、リン含有化合物(b)および複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒドおよびこれらの縮合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(c)を含有する、共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤。

2. 共役ジエンがブタジエンまたはイソプレンである請求項1記載の共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤。

3. 共役ジエンがイソプレンである請求項1記載の共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤。

4. 化合物(a)が立体障害性ニトロキシル化合物、立体障害性ヒドロキシルアミン化合物およびジ低級アルキルヒドロキシルアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1～3のいずれかに記載の共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤。

5. 化合物(b)がリン酸エステル系界面活性剤、リン酸化合物またはリン酸化合物のアルカリ金属塩である請求項1～3のいずれかに記載の共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤。

6. 化合物(b)がリン酸二水素アルカリ金属塩である請求項1～3のいずれかに記載の共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤。

7. 化合物(c)が複素環式アルデヒドまたはその縮合体である請求項1～3のいずれかに記載の共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤。

8. 化合物(c)がフルフラールまたはその縮合体である請求項1～3のいずれかに記載の共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤。

9. 化合物(a)と化合物(b)との割合が、重量比で、1:10～100:1である請求項1～3のいずれかに記載の共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤。

10. 分子中にNOラジカルをもつ化合物及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(a)、リン含有化合物(b)および複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒドおよびこれらの縮合体

からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(c)を共役ジエンを含有する炭化水素混合物の分離精製装置に添加し、該装置の詰まりを防止する方法。

11. 共役ジエンがブタジエンまたはイソプレンである請求項10記載の詰まり防止方法。

12. 共役ジエンがイソプレンである請求項10記載の詰まり防止方法。

13. 該分離精製装置が、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から、炭素数2個の炭化水素化合物、炭素数3個の炭化水素化合物、炭素数4個の炭化水素化合物、炭素数5個の炭化水素化合物または炭素数9個の炭化水素化合物を分離する装置である請求項10～12のいずれかに記載の詰まり防止方法。

14. 該分離精製装置が、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から、炭素数4個の炭化水素化合物または炭素数5個の炭化水素化合物を分離する装置である請求項10～12のいずれかに記載の詰まり防止方法。

15. 該分離精製装置が、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から、ブタジエンまたはイソプレンを分離する装置である請求項10～12のいずれかに記載の詰まり防止方法。

16. 該分離精製装置が、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から、炭素数5個の炭化水素化合物を分離する装置である請求項10～12記載の詰まり防止方法。

17. 該分離精製装置が、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から、イソプレンを分離する装置である請求項10～12記載の詰まり防止方法。

18. 該分離精製装置が、抽出蒸留により分離するものである請求項14～17のいずれかに記載の詰まり防止方法。

19. 該分離精製装置が、ジメチルホルムアミドを抽出溶媒として用いて、抽出蒸留により分離するものである請求項14～17のいずれかに記載の詰まり防止方法。

20. 化合物(a)と化合物(b)との割合は、重量比で、1:10～100:1であって、共役ジエンを含有する炭化水素混合物の全重量に対して、それぞれ、化合物(a)と化合物(b)との合計量は0.1～2,000ppm、化合物(c)の量は0.001～10%である請求項10～12のいずれかに記載の詰まり防止方法。

21. 共役ジエンを含有する炭化水素混合物から、該混合物に含まれる炭化水素を蒸留によって分離する方法において、分子中にNOラジカルをもつ化合物及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(a)、リン含有化合物(b)および複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒドおよびこれらの縮合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(c)を含有するゲル化防止剤の存在下に蒸留することを特徴とする炭化水素混合物の分離方法。

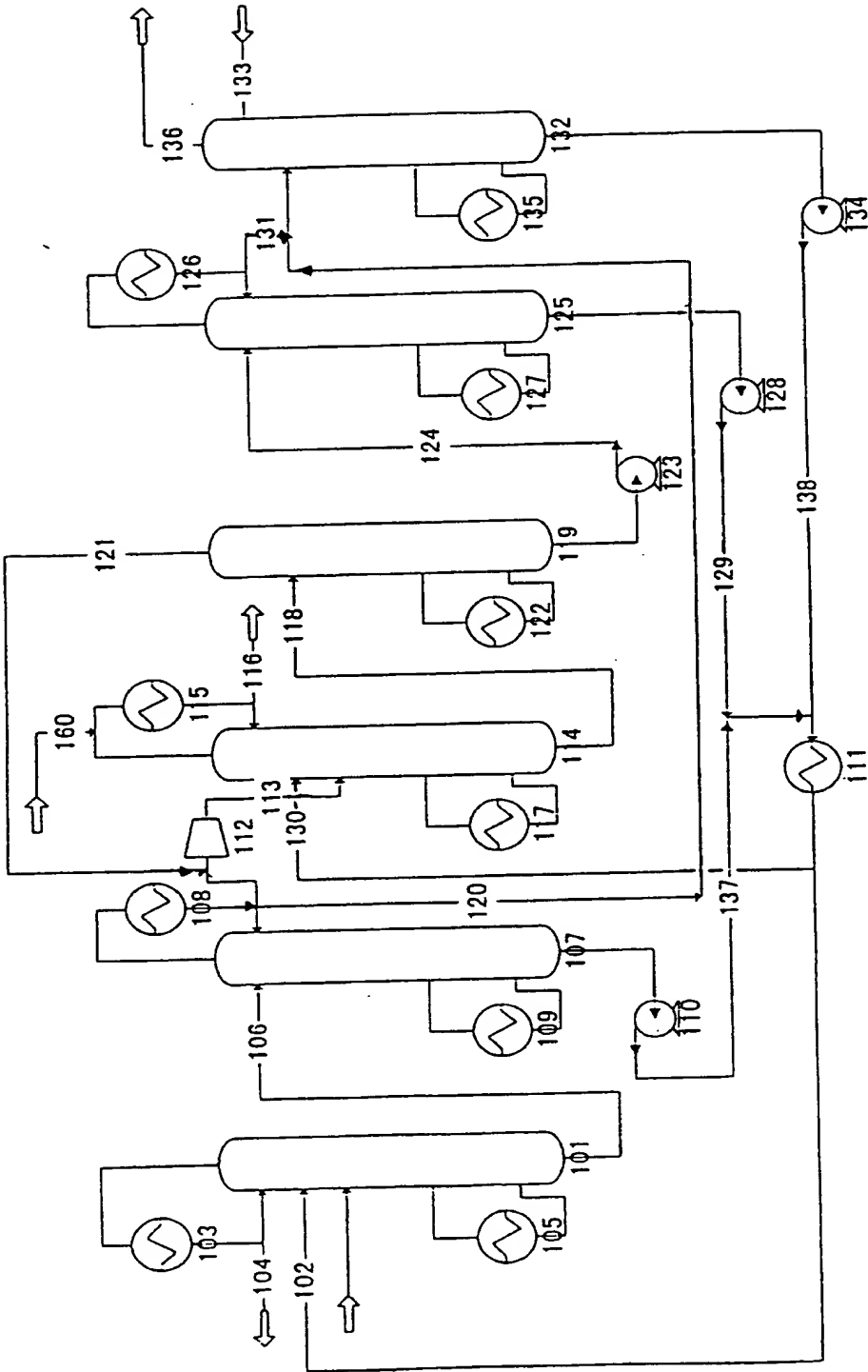


FIG. 1

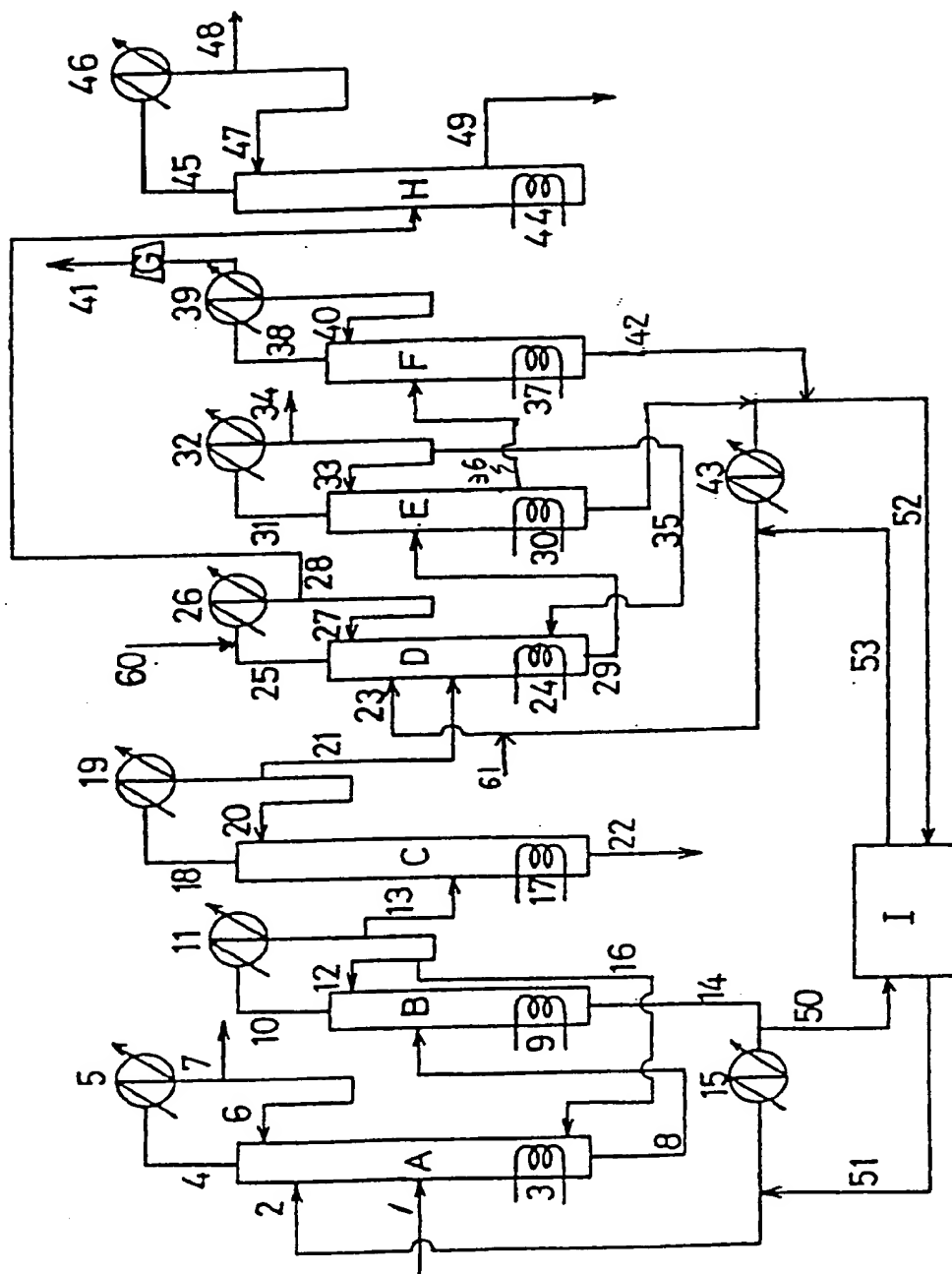


FIG. 2

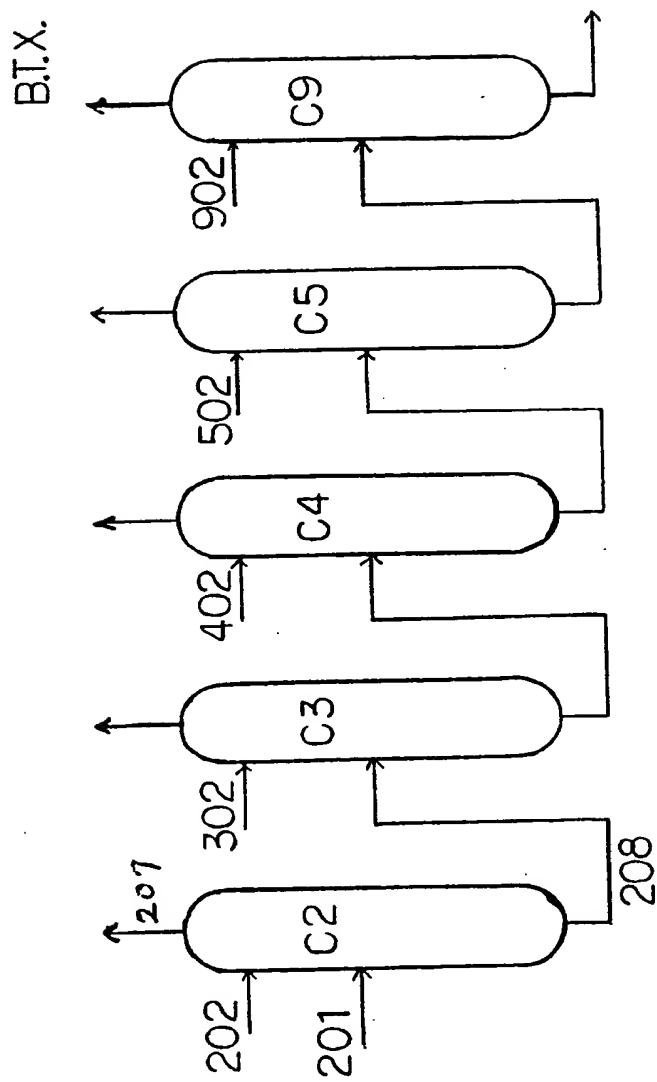


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C10G7/00, C10G7/08, C07C11/18, C07C11/167

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C10G7/00, C10G7/08, C07C11/18, C07C11/167

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO, 99/44972, A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 September, 1999 (10.09.99) (Family: none)	1-21
A	JP, 10-251662, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), Claim 1; Par. Nos. [0019] to [0028] (Family: none)	1-21
A	JP, 10-251663, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), Claim 1 (Family: none)	1-21
A	DE, 2166126, A1 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 26 April, 1973 (26.04.73) & JP, 49-6886, B1	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
21 June, 2000 (21.06.00)

Date of mailing of the international search report
04 July, 2000 (04.07.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 NA-1775-PC	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/02285	国際出願日 (日.月.年) 07.04.00	優先日 (日.月.年) 08.04.99
出願人(氏名又は名称) 日本ゼオン株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C10G7/00, C10G7/08, C07C11/18, C07C11/167		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C10G7/00, C10G7/08, C07C11/18, C07C11/167		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	WO, 99/44972, A1 (日本ゼオン株式会社) 10. 9月. 1999 (10. 09. 99) (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 10-251662, A (日本ゼオン株式会社) 22. 9月. 1998 (22. 09. 98)、請求項 1、【0019】～【0028】 (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 10-251663, A (日本ゼオン株式会社) 22. 9月. 1998 (22. 09. 98)、請求項 1 (ファミリーなし)	1-21
A	DE, 2166126, A1 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 26. April 1973 (26. 04. 73)&JP, 49-6886, B1	1-21
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 21. 06. 00	国際調査報告の発送日 04.07.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 渡辺 陽子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

47 091926802
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference NA-1775-PC	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/02285	International filing date (day/month/year) 07 April 2000 (07.04.00)	Priority date (day/month/year) 08 April 1999 (08.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C10G 7/00, 7/08, C07C 11/18, 11/167		
Applicant NIPPON ZEON CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

RECEIVED
MAR - 8 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 07 April 2000 (07.04.00)	Date of completion of this report 22 March 2001 (22.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02285

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02285

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-21	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-21	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-21	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations**Claims 1-21**

None of the documents cited in the international search report describes or suggests that during the process of separating and purifying a hydrocarbon mixture containing a conjugated diene, gelling is prevented by the use of an anti-gelling agent which comprises (a) at least one compound selected from the group consisting of compounds having an NO radical in the molecule and precursors capable of forming an NO radical, (b) a phosphorus compound and (c) at least one compound selected from the group consisting of heterocyclic aldehydes, aromatic aldehydes, in condensates of these.

